

## STEAM REFORMING PROCESS OF HYDROCARBON

Patent Number: JP61097105  
Publication date: 1986-05-15  
Inventor(s): OSATO KATSUAKI  
Applicant(s): JGC CORP  
Requested Patent: JP61097105  
Application Number: JP19840218073 19841017  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01B3/38  
EC Classification:  
Equivalents: JP2017600C, JP6057601B

### Abstract

**PURPOSE:** To make Ni catalyst usable for a catalyst to be used in a middle temp. steam reformer in a two stage steam reforming process of hydrocarbons by installing an adiabatic steam reformer to the prestage of said middle temp. steam reformer.

**CONSTITUTION:** In a two-stage steam reforming process for producing hydrogen- rich gas by treating feed hydrocarbon such as LPG, naphtha, etc. in a middle temp. steam reformer and a high temp. steam reformer successively, an adiabatic low temp. steam reformer is installed additionally to the upstream side of the middle temp. steam reformer. Namely, the feed hydrocarbon introduced from a line 1 and the steam introduced from a line 2 and preheated (to ca. 550 deg.C) in a flue 4 of a heating furnace 3 are brought into the reforming reaction in the adiabatic low temp. steam reformer 5. Produced gas is then passed through an externally heated middle temp. steam reformer 6 heated by the flue 4 and an externally heated high temp. steam reformer 7 heated by the furnace 3. Thus, hydrogen-rich gas is produced.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-97105

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 01 B 3/38

識別記号

庁内整理番号

7918-4G

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 炭化水素の水蒸気改質法

⑯ 特 願 昭59-218073

⑰ 出 願 昭59(1984)10月17日

⑱ 発 明 者 大 里 克 明 知多市八幡字田淵1-712

⑲ 出 願 人 日 揮 株 式 会 社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

⑳ 代 理 人 弁 理 士 月 村 茂 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

炭化水素の水蒸気改質法

## 2. 特許請求の範囲

1. 原料炭化水素とスチームを、高温水蒸気改質反応器が収められた加熱炉の煙道ガス又は該高温水蒸気改質反応器からの流出ガスで加熱される中温水蒸気改質反応器に供給し、第1の改質条件下に第1の改質触媒と接触させて水素及びメタンを主成分とする一次改質ガスを生成させ、この一次改質ガスを前記の高温水蒸気改質反応器に供給し、第2の改質条件下に第2の改質触媒と接触させて水素を主成分とする二次改質ガスを生成させる炭化水素の水蒸気改質法に於て、前記の中温水蒸気改質反応器の上流側に断熱型低温水蒸気改質反応器を設け、原料炭化水素とスチームを当該反応器に供給して低温で水蒸気改質した後、その生成ガスを前記の中温水蒸気改質反応器に供給することを特徴とする炭化水素の水蒸

気改質法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はLPG、ナフサなどの原料炭化水素から水素リッチガスを製造する水蒸気改質法に関するものであつて、さらに詳しくは中温水蒸気改質反応器と高温水蒸気改質反応器を組合わせて使用する2段式水蒸気改質法の改良に係る。

LPG、ナフサなどの原料炭化水素を水蒸気改質して水素リッチガスを製造する方法のひとつとして、原料炭化水素とスチームをまず外部加熱型の中温水蒸気改質反応器で処理し、次いでその生成ガスを高温水蒸気改質反応器で処理する2段式水蒸気改質法が知られている。この方法は高温水蒸気改質反応器を加熱するために用いる加熱炉の煙道ガスを利用して、あるいは高温水蒸気改質反応器の出口ガスを利用して、中温水蒸気改質反応器を加熱できるため、前記した加熱炉に要する熱負荷を軽減させ得る利点がある。

しかし、この2段式水蒸気改質法は、中温水

蒸気改質反応器での触媒への炭素析出を抑制しなければならない関係で、通常のニッケル系触媒を使用することができず、例えば、アルカリを添加した特殊なニッケル触媒を用いる必要があるが、この触媒はアルカリが飛散し下流の機器を損うという欠点がある。またこれを避けようとする、ルテニウム系の高性能触媒を必要とするという欠点がある。

本発明は上記した2段式水蒸気改質法に於ける中温水蒸気改質反応器の上流側に、断熱型低温水蒸気改質反応器を設けることにより、中温水蒸気改質反応器でのニッケル触媒の使用を可能ならしめると共に、高温水蒸気改質反応器用加熱炉の熱負荷をより一層低減させることを目的とする。

而して本発明に係る炭化水素の水蒸気改質法は、原料炭化水素とスチームを、高温水蒸気改質反応器が収められた加熱炉の煙道ガス又は該高温水蒸気改質反応器から流出する後記の二次改質ガスで加熱される中温水蒸気改質反応器に

ライン1の原料炭化水素に混合することで、原料炭化水素を加熱するのが普通である。いずれにしても断熱型反応器5に供給される原料炭化水素とスチームの混合物は、低温改質に必要な温度まで予熱される。予熱温度は高くても550℃程度であることを可とする。余り高温に予熱すると、原料炭化水素が熱分解してオレフィンや炭素が生成する心配があるからである。

低温改質用触媒には、典型的にはニッケル系触媒が使用可能である。勿論ルテニウム系触媒でもさしつかえない。断熱型反応器5に供給された原料炭化水素は低温改質されて $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ に転化し、これらの混合ガスは外部加熱型の中温水蒸気改質反応器6に供給される。

第1図に示す態様では、中温水蒸気改質反応器6が加熱炉3の煙道4を流れる温度600～1000℃の煙道ガスによつて加熱され、断熱型反応器5から供給された低温改質ガスは、第1の改質条件下に第1の改質触媒と接触すること

供給し、第1の改質条件下に第1の改質触媒と接触させて水素及びメタンを主成分とする一次改質ガスを生成させ、この一次改質ガスを前記の高温水蒸気改質反応器に供給し、第2の改質条件下に第2の改質触媒と接触させて水素を主成分とする二次改質ガスを生成させる炭化水素の水蒸気改質法に於て、前記の中温水蒸気改質反応器の上流側に断熱型低温水蒸気改質反応器を設け、原料炭化水素とスチームを当該反応器に供給して低温で水蒸気改質した後、その生成ガスを前記の中温水蒸気改質反応器に供給することを特徴とする。

以下、添付図面にそつて本発明の水蒸気改質法をさらに詳しく説明する。まず第1図に於て、原料炭化水素はライン1から、スチームはライン2からそれぞれ系内に供給される。この原料炭化水素はスチームと混合し、これを加熱炉3の煙道4で加熱して断熱型低温水蒸気改質反応器5に供給することもできるが、一般的には図示の通り、スチームを煙道4で加熱し、これを

によつて、水素及びメタンを主成分とする一次改質ガスに転化する。第1の改質条件としては、温度450～650℃、圧力3～30 $\text{kg/cm}^2\text{G}$ 、スチーム比( $\text{H}_2\text{O}$ モル/C原子)1.5～3.0、 $\text{GHSV}$ 2000～6000 $\text{hr}^{-1}$ が一般に採用される。第1の改質触媒、すなわち中温改質用触媒としては、炭素析出を抑制する特殊な触媒を使用しなければならないが、本発明では原料炭化水素が既に低温改質されているため、通常のニッケル系触媒を使用することができる。

中温水蒸気改質反応器6で得られた一次改質ガスは、次いで加熱炉3で加熱される高温水蒸気改質反応器7に供給され、第2の改質条件下に第2の改質触媒と接触して、60モル%以上の水素を含有する二次改質ガスに転化する。第2の改質条件には温度600～850℃、圧力10～30 $\text{kg/cm}^2\text{G}$ 、スチーム比( $\text{H}_2\text{O}$ モル/C原子)2.0～5.0、 $\text{GHSV}$ 2000～6000 $\text{hr}^{-1}$ が採用され、第2の改質触媒には第1の改質触媒と同様、ニッケル系触媒が使用可能である。

第2図に示す態様は中温水蒸気改質反応器6の加熱を、加熱炉3の煙道4で行なう代わりに、高温水蒸気改質反応器7から流出する二次改質ガスで行なうものであり、この点以外は第1図に示す態様と実質的に異ならない。

本発明の水蒸気改質法は、上述したところから明らかな通り、原料炭化水素を断熱型反応器内で低温水蒸気改質した後、その低温改質ガスを中温水蒸気改質反応器に供給するため、原料炭化水素を中温水蒸気改質反応器に直接供給する従来法とは対照的に、通常のニッケル系触媒を中温水蒸気改質用触媒として使用できるばかりでなく、中温水蒸気改質反応器でのスチーム比を従来法より低下させても、触媒への炭素析出の程度を低減させることができる。

進んで実施例を比較例と共に示して、本発明方法の構成と効果をさらに具体的に説明する。

#### 比較例

断熱型低温水蒸気改質反応器5の設置を省略した以外は第1図と同一のフローに従つて、脱

また比較のため、脱硫LPG5800kg/hrに混合する過熱スチーム量を18000kg/hrに減少させたところ、中温水蒸気改質反応器の触媒に炭素が析出し、正常な運転ができなかつた。

#### 実施例

第1図に示すフローに従つて、脱硫したLPG5800kg/hrと過熱スチーム18000kg/hrとの混合物を450℃にて断熱低温水蒸気改質反応器5に供給した。

反応器5の改質条件を入口温度450℃、出口温度461℃、圧力17kg/cm<sup>2</sup>Gとすることにより、表2A欄に示す組成の低温改質ガスを得た。次にこの改質ガスをニッケル系触媒を充填した中温水蒸気改質反応器6に供給し、圧力16kg/cm<sup>2</sup>G、出口温度600℃の条件で処理して表2B欄に示す組成の一次改質ガスを得た。

最後にこの一次改質ガスを高温水蒸気改質反応器7に供給し、圧力15kg/cm<sup>2</sup>G、出口温

度830℃の条件下にニッケル系触媒と接触させ、表2C欄に示す組成の二次改質ガスを得た。

次にこの一次改質ガスを高温水蒸気改質反応器7に供給し、圧力15kg/cm<sup>2</sup>G、出口温度830℃の条件下に、ニッケル系触媒と接触させ、表1のB欄に示す組成の二次改質ガス28740Nm<sup>3</sup>/hrを得た。なお、本例に於ける加熱炉3の熱負荷は13.6×10<sup>6</sup>Kcal/hrであつた。

表 1

	A	B
CH <sub>4</sub>	31.1 vol%	4.3 vol%
H <sub>2</sub>	46.5	68.8
CO	3.0	15.4
CO <sub>2</sub>	19.4	11.5

度830℃の条件下にニッケル系触媒と接触させ、表2のC欄に示す組成の二次改質ガス27114Nm<sup>3</sup>/hrを得た。なお本例における加熱炉3の熱負荷は12.9×10<sup>6</sup>Kcal/hrであつた。

表 2

	A	B	C
CH <sub>4</sub>	59.30 vol%	35.30 vol%	5.95 vol%
H <sub>2</sub>	20.56	42.52	66.95
CO	0.39	3.09	16.63
CO <sub>2</sub>	19.74	19.09	10.46

即ち、同量のLPGを処理するのに、本発明によれば炭素析出なしにスチーム使用量を少なくでき、しかも熱負荷が削減できたことがわかる。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は本発明の水蒸気改質法を実施する場合のフローシートである。

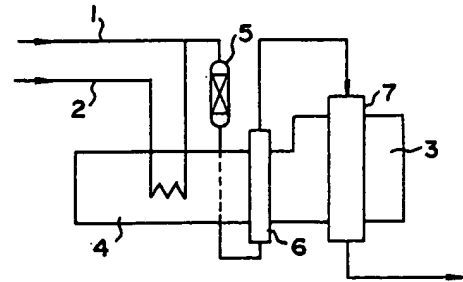
1;原料炭化水素導入ライン 2;スチーム導入ライン

- 3 ; 加熱炉  
4 ; 煙 道  
5 ; 断熱型低温水蒸気改質反応器  
6 ; 外部加熱型中温水蒸気改質反応器  
7 ; 高温水蒸気改質反応器

特許出願人 日揮株式会社  
代理人 弁理士 月 村



第 1 図



第 2 図

